

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-67963

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>  
G 01 N 35/08

識別記号 庁内整理番号  
C 6923-2G

⑭ 公開 平成2年(1990)3月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 自動微量成分測定方法及びその装置

⑯ 特 願 昭63-219407

⑰ 出 願 昭63(1988)9月1日

⑱ 発 明 者	夢 沼	克 嘉	茨城県水戸市堀町字新田1044番地	株式会社化研内
⑱ 発 明 者	内 田	勝 秀	茨城県水戸市堀町字新田1044番地	株式会社化研内
⑱ 発 明 者	新 井	修	茨城県水戸市堀町字新田1044番地	株式会社化研内
⑱ 発 明 者	伊 藤	剛 士	茨城県水戸市堀町字新田1044番地	株式会社化研内
⑱ 発 明 者	中 村	和	茨城県水戸市堀町字新田1044番地	株式会社化研内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 化 研		茨城県水戸市堀町字新田1044番地	
⑳ 代 理 人	弁 理 士 北 條 和 由			

明 細 書

1. 発明の名称

自動微量成分測定方法及びその装置

2. 特許請求の範囲

(1) 測定対象である水等の液体試料に含まれる多  
種類の微量成分あるいは超微量成分を自動的に  
測定する自動微量成分測定方法であって、

測定すべき試料を連続的に供給する測定試料  
供給行程と、

上記試料供給行程により連続的に供給される  
試料の溶解成分と不溶解成分とを分別処理する  
分別処理行程と、

上記分別処理行程から供給される試料の濃度  
に応じて所定の濃度に希釈するための試料濃度  
希釈行程と、

上記分別処理行程から供給される試料、ある  
いは上記試料濃度希釈行程から供給される希釈  
試料に含まれる多種類の微量成分あるいは超微  
量成分を、フロー・インジェクション・アナリ  
シス法により自動的に分析する分析行程と、そ

して

上記分析行程での分析結果に基づき、上記試  
料の成分を示す信号を所定の処理方法によって  
処理することを特徴とする自動微量成分測定方  
法。

(2) 測定対象である水等の液体試料に含まれる多  
種類の微量成分あるいは超微量成分を自動的に  
測定する自動微量成分測定装置であって、

測定すべき試料を連続的に供給する測定試料  
供給手段と、

上記試料供給手段からの試料の溶解成分と不  
溶解成分とを分別処理する分別処理手段と、

上記分別処理手段からの試料の濃度に応じて  
所定の濃度に希釈するための試料濃度希釈手段  
と、

上記分別処理手段からの試料、あるいは上記  
試料濃度希釈手段からの希釈試料に含まれる多  
種類の微量成分あるいは超微量成分を、フロー  
・インジェクション・アナリシス法により自動  
的に分析する分析手段と、そして

上記分析手段の分析結果に基づき、上記試料の成分を示す信号を所定の処理方法によって処理すると共に、上記分析処理手段、上記試料濃度希釈手段、さらには上記分析手段の動作及び試料の導入を制御するための制御処理手段とから成ることを特徴とする自動微量成分測定装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、水等の液体試料に含まれる多量型の微量成分あるいは超微量成分を測定する微量成分測定方法及び装置に関し、特に、火力発電所や原子力発電所等の水質管理等にも有効に利用することの出来る、迅速かつ正確な水質分析の可能な自動微量成分測定方法及びその装置に関する。

#### 〔従来の技術〕

火力発電所や原子力発電所の各種系統水、半導体工場や各種研究機関等で使用する純水、各種試料等の水質管理、水質分析に於いては、微量あるいは超微量の各種成分（陽イオン類、陰

イオン類）の分析及びその濃度を正確に、しかも迅速に測定する必要がある。しかも、それらの測定の対象となる試料（対象水）には、放射能や有毒物質等が含まれていたり、あるいはその試料の量が少ない場合もあり、さらに貴重な試料の場合には、使用できる試料の量が限られてしまう場合も多い。また、それらの測定対象となる試料（対象水）には、溶解成分（イオン類）以外に不溶解成分（クラッド類）が共存する場合もあり、この不溶解成分をも同時に分析して管理する場合も多い。

一例として、例えば原子力発電所内の水質分析・水質管理について示すと、沸騰水型原子力発電所（BWR）の場合、その原子炉水、復水、給水等に代表される系統水は、純水を使用しており、それらには放射能核種が含まれている。また、加圧水型原子力発電所（PWR）の場合には、特に一次冷却材に、運転管理の面から、リチウム（Li）と高濃度の硼素（B）が、それぞれ、例えばリチウムが約2ppmそして硼

素が最高で2000ppm程度注入されると共に、さらに放射能核種が含まれている。また、これらBWR及びPWRでは、放射線被曝の低減、核燃料棒や各種系統配管等の安全性を確保するために、特にコバルト（Co）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、クロム（Cr）、亜鉛（Zn）、マンガン（Mn）、ナトリウム（Na）、ヨウ素（I）、塩素（Cl）等に代表される各種元素類の溶解成分、不溶解成分を分析・管理している。また、火力発電所における水質管理においても、発電所の起動に伴う短時間（時間オーダー）の水質分析・管理が要求されている。

一方、従来、かかる測定に用いられる常用型の分析機器としては、原子吸光装置、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP）、蛍光X線装置、イオンクロマトグラフィー（IC）等が用いられているが、これらの装置では対象試料中の微量成分の検出感度が良好で

はない。そのため、微量（ppbレベル）、超微量（pptレベル）の陽イオン、陰イオンを測定する場合、従来においては、使用する測定器の検出感度等の制約から、試料を多量に使用し、測定対象成分を高濃度に濃縮する等のいわゆる前処理が必要となる。また、火力発電所における水質管理においては、その測定分析対象は特に鉄（Fe）に代表されているが、従来、通常の化学分析（オーフェナントロリン法、TPTZ法または原子吸光法等）によって行われているため、特に迅速性の点において、発電所起動時の運転要求を十分に満足しうる方法ではなかった。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来の測定方法では、以下のような問題点があった。すなわち、特にコバルト（Co）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、クロム（Cr）、亜鉛（Zn）、マンガン（Mn）、ナトリウム（Na）、ヨウ素（I）、塩素（Cl）等に代表される各種元素類の溶解成

分、不溶解成分はppbあるいはppレベルの極微量成分であるため、これらの成分を測定するためには高濃縮する必要がある、これでは多量の試料が必要となり、また、試料の濃縮のための前処理が必要となり、分析のための所要時間が長くなってしまい、分析の迅速性に欠けてしまう。さらには、試料の濃縮の際、放射線被曝の問題が生じてしまう。

一方、加圧水型原子力発電所(PWR)では、その一次冷却材を測定する場合、ppbあるいはppレベルの極微量成分と共に、リチウムや硼素が高濃度で含まれており、上記の従来の測定分析方法では、これらの成分の分析が技術的には困難な面を多く伴い、十分な水質分析を行うことが出来ないという問題を生じる。

この様に、従来の測定方法では、比較的高濃度の成分からppbあるいはppレベルの極微量成分まで多種類の成分を溶解した試料については、それらの迅速かつ正確な分析・処理は困難であり、これでは十分な水質分析・水質

管理が行うことができなかった。

そこで、本発明は、上記の従来技術における問題点に鑑み、被爆等のような問題を伴う面倒な試料の濃縮等の前処理等を伴わず、多種類の元素の溶解成分について、比較的高濃度(ppmレベル)から微量(ppbレベル)あるいは超微量(ppレベル)まで、さらにはその不溶解成分についても、正確かつ迅速に分析・管理することが可能な自動微量成分測定方法及びその装置を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

上記の本発明の目的は、測定対象である水等の液体試料に含まれる多種類の微量成分あるいは超微量成分を自動的に測定する自動微量成分測定方法であって、

測定すべき試料を連続的に供給する測定試料供給行程と、

上記試料供給行程により連続的に供給される試料の溶解成分と不溶解成分とを分別処理する分別処理行程と、

上記分別処理行程から供給される試料の濃度に応じて所定の濃度に希釈するための試料濃度希釈行程と、

上記分別処理行程から供給される試料、あるいは上記試料濃度希釈行程から供給される希釈試料に含まれる多種類の微量成分あるいは超微量成分を、フロー・インジェクション・アナリシス法により自動的に分析する分析行程と、そして

上記分析行程での分析結果に基づき、上記試料の成分を示す信号を所定の処理方法によって処理することとを特徴とする自動微量成分測定方法によって達成される。

上記の本発明の目的は、さらに、測定対象である水等の液体試料に含まれる多種類の微量成分あるいは超微量成分を自動的に測定する自動微量成分測定装置であって、

測定すべき試料を連続的に供給する測定試料供給行程と、

上記試料供給行程からの試料の溶解成分と不

溶解成分とを分別処理する分別処理手段と、

上記分別処理手段からの試料の濃度に応じて所定の濃度に希釈するための試料濃度希釈手段と、

上記分別処理手段からの試料、あるいは上記試料濃度希釈手段からの希釈試料に含まれる多種類の微量成分あるいは超微量成分を、フロー・インジェクション・アナリシス法により自動的に分析する分析手段と、そして

上記分析手段の分析結果に基づき、上記試料の成分を示す信号を所定の処理方法によって処理すると共に、上記分別処理手段、上記試料濃度希釈手段、さらには上記分析手段の動作及び試料の導入を制御するための制御処理手段とから成ることを特徴とする自動微量成分測定装置によって達成される。

#### 【作 用】

すなわち、上記の本発明によれば、試料に含まれるppbレベルの元素を分析するために、成分をppbレベルあるいは超微量(ppレベル)

レベル)で、正確かつ迅速に分析することが出来る、いわゆるフロー・インジェクション・アナリシス法による分析方法を採用すると共に、そのままでは上記フロー・インジェクション・アナリシス法による分析装置では分析不可能な高濃度の試料成分についても、上記分析装置に導入する以前に所定の濃度に希釈してして供給することにより、幅広い範囲で試料に対応できるようにする。さらに、試料の不溶解成分については、やはり上記分析装置に導入する以前に、溶解成分と不溶解成分とを分別処理する分別処理手段により溶解成分と不溶解成分とを分別分析することが出来るようにし、もって多種類の微量成分あるいは超微量成分を自動的、かつシステムチックに、そして正確かつ迅速に測定出来るようにしている。

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例について、紙付の図面を参照しながら説明する。

第1図には、本発明の実施例である自動微量

成分測定装置の全体構成が示されており、この図において、例えば火力発電所や原子力発電所の各種系統水、半導体工場や各種研究機関等で使用する純水等、その微量成分等が測定・分析され、その水質が管理されるべき水等の対象試料(サンプル)がサンプリングされ、検査ライン1を通して送られてくる。この対象試料(サンプル)は、先ず、上記検査ライン1が接続されているクラッド・イオン分別処理装置(CIT)2に、オンライン又はバッチで導入され、さらに広範囲濃度希釈処理装置3を介して、あるいは直接後段の種々の分析装置4a~4jに接続される。そして、これら分析装置4a~4jからの出力信号はコンピュータ5に入力され、所定の計算を行って対象試料(サンプル)の成分を測定・分析する。このコンピュータ5からの測定・分析出力は、例えばデータ集積あるいはそれぞれの制御対象であるプラントの運転管理のためのフィードバックデータとして使用することも可能である。このコンピュータ5は、

同時に、上記クラッド・イオン分別処理装置(CIT)2、広範囲濃度希釈処理装置3及び分析装置4a~4jの動作タイミング等を制御している。また、図中、二重線は試料の流れを、実線は電気的信号の流れを示している。

クラッド・イオン処理装置(CIT)2は、上記対象試料(サンプル)に含まれる主に金属イオン(溶解成分)とクラッド(不溶解成分)とを分別して分析する装置であり、第2図にも示すように、切換え弁21を介して試料の流れを、フィルタ22を通過する流路2aと、上記フィルタ22を通過しない流路2bとに分岐させ、さらにこれら流路選択は六方切換え弁23で行う。例えば、六方切換え弁23で選択される流路2aと2bの下流において、塩酸等の酸を供給路24から合流させ、さらに反応コイル25を経て分析装置に接続するものである。

上記のクラッド・イオン分別処理装置(CIT)2は、図ア、図バ、図シの弁21と六方切換え弁23をフィルタ22を囲んでいる流路2bに

に切り換え、サンプリングした試料を上記流路2bに流す。そして、この試料に上記供給路24から塩酸等の酸を合流させる。その後、これらの試料と酸は反応コイル25で反応され、その結果、上記試料の中に溶解していないクラッド成分が上記酸によって溶解される。この状態で分析装置に送られると、試料のクラッド成分を含む全金属成分に対応する値のピーク値H<sub>all</sub>1が得られることとなる。

次に、切換え弁21と六方切換え弁23をフィルタ22を囲んでいる流路2a側に切り換え、同じ試料を上記流路2aに流す。この時、試料のクラッド成分は上記フィルタ22の働きによって除かれ、その結果試料に溶解しているイオン成分のみが流れる。そして、これが上記と同様の処理を経て上記分析装置に送られると、上記分析装置により、試料のクラッド成分が除かれた金属成分だけに対応する値のピーク値H<sub>ion</sub>1が得られることとなる。

この図にして得られたピークH<sub>all</sub>1及びH<sub>ion</sub>1

onは、前者は試料に含まれる全成分に対応する値を示し、後者はクラッド成分が除去されたイオン成分に対応する値を示すこととなり、従って、Hall-Hionがクラッド成分に対応する値を示すことになる。上記第2図では、分析装置としては、例えばコバルト分析装置4aが示されているが、本発明はこれに限らず、その他の分析装置4b~4jにも接続されていることは明らかである。さらに、上記クラッド・イオン分別処理装置(CIT)2の詳細については、例えば同出願人による特開昭83-30764号に示されている。

次に、上記広範囲濃度希釈処理装置(WA)3についてその詳細を説明する。この広範囲濃度希釈処理装置(WA)は、高濃度試料を自動的に希釈する装置であり、第3図に示すように、膜拡散セル31、切換え弁32と33、拡散コイル34と35、六方切換え弁36、ポンプ37等を含み、導入されるppm~ppbレベルあるいはさらに高濃度の成分を含む試料を分析

装置が測定可能濃度範囲内に希釈する。そして、上記広範囲濃度希釈処理装置(WA)3においては、先ず試料の一部に試薬を投入し(例えばコバルトの分析においてはニトロソR溶液や低濃度PPDA溶液が使用される)、吸光度検出によってその濃度が測定される。そして、この測定された濃度に応じ、ポンプ37によって供給されるキャリアの流れの中に六方切換え弁36で試料を供給する。例えばppmレベルのコバルト溶液を希釈する場合は、上記切換え弁32と33を、流路を上記膜拡散セル31と拡散コイル34に流れるような位置にし、膜拡散希釈とチューブ内拡散希釈を併用する。一方、ppbレベルのコバルト溶液を希釈する場合は、上記切換え弁32と33を切り換え、拡散コイル35に流し、チューブ内拡散希釈だけを用いる。そして、上記拡散コイル34と35は、上記切換え弁32と33の切換えに伴い、上記キャリアと試料との拡散のために用いられる。この広範囲濃度希釈処理装置(WA)3の詳細に

ついては、例えば同出願人による特開昭83-30768号に示されている。

次に、本発明によれば、上記分析装置4a~4jとして、極く少量の試料で微量または超微量成分を迅速に測定することの可能な流れ分析法(Flow Injection Analysis、以下FIAと記す)を用いた分析装置が用いられている。一般に、FIAによる場合、1試料の分析所要時間は3~4分と従来の方法に比べ極めて短く、また、測定のために必要な試料量も0.1~0.5ml程度と極めて少量で目標の分析感度を得ることが出来る。

この様なFIAによる分析装置4a~4jの一例として、第4図には、超微量コバルト分析装置4aの構成が示されている。第4図において、上記超微量コバルト分析装置4aは、He脱気用ガスライン401、ライン洗浄用切換えバルブ402、ブラジャーポンプ(ピストンポンプ)403、ポンプヘッドガス吸入用切換えバルブ404、試薬インジェクション自動バル

ブ405、試料吸引用チュービングポンプ406、試料・試薬ミキシング及び反応部(ヒータ部471及び冷却部472)407、検出部(比色計波長745nm)408、背圧コイル409から構成され、その外部には試薬瓶R-1~R-5、そしてコンピュータ6が配置されている。また、上記試薬瓶R-1~R-5には、例えばR-1には0.1N HClが、R-2には0.036M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が、R-3にはPPDA+Tironが、R-4には0.244M NaOHが、そしてR-5には3M HClが充填されており、これらのエレメントの間を接続するラインは弗素樹脂のチューブから形成されている。

以上の構成になる超微量コバルト分析装置4aにおいて、先ず、He脱気用ガスライン401は試薬溶液中の溶解ガスを溶解度の小さいHeガスで置換する。これにより、溶解ガス量が減少し、ポンプヘッド内やライン中での泡発生を防ぎ、流速を安定化できる。また、試薬瓶R-

3に充填されたPPDA+Tironは酸化しやすく不安定であるために、その性能劣化防止にも役立つ。

次に、ライン洗浄用切換えバルブ402は、ポンプ入口側の特殊5連3方バルブ切換えにより、測定後のライン洗浄が簡単に行うことができるものであり、これを洗浄せずに放置すると酸化・発色した試薬がチューブ内の壁に付着し、後の測定に支障を来すことになる。また、ブラジャーポンプ（ピストンポンプ）403は、ピストンタイプのポンプであり、シリンダー上下にボール弁がある。材質はサファイヤ、ルビー、ガラス入り弗素樹脂等が使用されており、耐圧性が優れている。特に、本実施例の装置では、1mmストロークの精密ポンプを用い反応効率のアップ、漏洩の防止などを効果的に行っている。ポンプヘッドガス抜き用切換えバルブ404は上記ライン洗浄用切換えバルブ402と同じバルブをポンプ出口側に取り付け、ポンプヘッド内に気泡が滞留した場合に簡単にシリンジによ

って抜き取ることができる。ポンプヘッド内に気泡が滞留すると送液が乱れ、ベースラインが周期的にドリフトするが、運転前にシリンジで脱ガスを行えば問題はない。

試料インジェクション自動バルブ405は六方切換えバルブであり、ラインを切換えることによって試料がインジェクトできる。また、図には示されないインジェクションコントロール部の時間設定によって、任意のバルブ切換えのタイミングが設定できる。試料吸引用チュービングポンプ406は、試料をサンプルループにチャージするために使用する吸引ポンプであり、インジェクションコントロール部のチャージモードに同期して吸引する。試料・試薬ミキシング及び反応部407は、ヒータ部471及び冷却部472から成り、試薬瓶R-1のキャリアに順次試薬瓶R-2～R-5の試薬が効率の良い回転混合器によりミキシングされ、50℃の反応コイルを経て発色する。

検出部（比色計波長745nm）408は、

最終的には青色に発色したPPDAの色の濃さを小容量フローセルで連続的に比色計で計る。この比色計は、第5図に示すように、光学系はダブルビーム方式が採用されており、対照側を補償用に使用しているためクングステンランプ481の光強度の変化等に対しては影響が少なく、安定性の高いものとなっており、長時間の使用でもベースラインのドリフトはほとんどない。また、分光器は光の干渉作用を利用して単色光を取り出す干渉フィルター482が使用されている。試料を通すフローセル483は弗素樹脂と石英ガラス窓より作られており、構造的に気泡が抜けやすく（気泡が入ったままだと、ショックピークやノイズの原因となる）、耐圧も充分に考慮されている。受光器として用いられるフォトセル（フォトダイオード）484で光量に応じた電流を生じ、これを増幅回路485で増幅し、補償回路488において上記対照側シグナルによって補償し、コンピョータ5に送っている。

さらに、背圧コイル409はライン系統より、径の細いチューブを接続し管内全体の圧力を高め気泡の発生を防ぐものである。試薬瓶R-1～R-5はガラス容器、試薬吸引用及びH<sub>2</sub>Oガスパージ用弗素樹脂チューブが試薬瓶キャップに取り付けられている。

以上では、FIAによる分析装置の一例として超微量コバルト分析装置4aの構成を説明したが、その他の成分の分析装置も上記装置とほぼ同様の構成を示すが、ただその測定対象元素によりそれらの検出原理が異なるため、使用する試薬や、ポンプ流量、反応部ヒーター温度、比色計の測定波長等のいわゆる装置の運転条件が異なっている。以下に、コバルトを含めた他の元素の検出原理について説明する。

超微量コバルトの検出原理は、N-フェニル-P-フェニレンジアミンはpH11付近で過酸化水素（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）により青色化合物に酸化され、これを超酸溶性にすることにより感度の高い青色化合物（λ<sub>max</sub>=745nm）に酸化

する。上記青色化合物の生成反応は遅いが、ここにコバルトが存在すると接触的に酸化が促進され、また、この系にアクチベータ（反応助起物質）としてタイロンが共存すると、さらに反応速度が飛躍的に増大する。ここで、試料中のコバルト（Co）の量に比例して生成する青色化合物の発色度を光学的に連続的に読れ状態で測定する。

この検出方法による分析能力としては、試料量0.1mlで検出下限1ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていた方法の1/1000程度に短縮することができる。

超微量鉄の検出原理は、アミノアンチピリンとジメチルアニリン、さらに過酸化水素（ $H_2O_2$ ）が共存し、加えて、アクチベータとしてフェナントロリンが共存すると、試料中の鉄（Fe）の量に比例した紫色化合物（ $\lambda_{max} = 555nm$ ）が生成する。この紫色化合物の発色度を光学的に、連続して読れ状態で測定す

る。この検出方法による分析能力としては、試料量0.4mlで検出下限0.1ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたTPTZ吸光光度法による方法に比べ約1/50~1/100程度に短縮することができる。

超微量ニッケルの検出原理は、ジフェニルカルバゾンと過酸化水素（ $H_2O_2$ ）が共存し、さらにアクチベータとして、エタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシドのいずれかが共存すると、赤紫色化合物（ $\lambda_{max} = 500nm$ ）が生成する。この状態で試料中にニッケル（Ni）が存在すると、そのニッケル量に応じた紅色（過色）が起こる。これを光学的に、連続して読れ状態で測定する。この検出方法による分析能力としては、試料量0.4mlで検出下限0.1ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたPAN-クロロホルム抽出吸光光度法による方法の1/50~1/100程

度に短縮することができる。

以上の検出原理は、いずれもそれらの元素が触媒的に作用するという特徴を有し、このため従来の分析方法に比較して飛躍的に高感度である。また、この原理に基づいた場合、共存元素類の影響を受けにくいこともこの分析原理の大きな特徴である。

さらに、その他の成分について以下に簡単に説明する。まず、超微量銅（Cu）の検出原理は、銅に対して極めて特異性の高い1,10-フェナントロリンを用い、陽イオン性のミセルによって増感させ、その化学発光量を測定する。この検出方法による分析能力としては、試料量0.02mlで検出下限10ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたジコン吸光光度法や、原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分光分析法などでは不可能だった超微量Cuを約1分間で分析することができる。

超微量亜鉛（Zn）の検出原理は、同素反応

を利用してシーロイシン-p-ニトロアニリドからのp-ニトロアニリン生成速度を測定する。この検出方法による分析能力としては、試料量0.5mlで検出下限5ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたジチゾン吸光光度法や原子吸光法、結合プラズマ発光分光分析法などでは不可能だった超微量Znを約5分間で分析することができる。

超微量マンガン（Mn）の検出原理は、N,N-ジメチルアニリンによるマンガン（Mn）の触媒反応を利用して測定する。この検出方法による分析能力としては、試料量0.2mlで検出下限10ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていた過ヨウ素酸化吸光光度法や原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分光分析法などでは不可能だった超微量Znを約3分間で分析することができる。

超微量クロム（Cr）の検出原理は、同素反

( $m$ -アミノ安息 酸)の存在下においてオーリアニシジンの酸化反応を利用し、反応速度的にクロム(Cr)を定量する。この検出方法による分析能力としては、試料量0.2mlで検出下限10ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたジフェニルカルバジド吸光光度法や原子吸光光度法、誘導結合プラズマ発光分光分析法などでは不可能だった超微量Crを約3分間で分析することができる。

超微量塩素(Cl)の検出原理は、Fe(II)、TPTZ-Hg錯体により塩素(Cl)を定量する。この検出方法による分析能力としては、試料量1mlで検出下限5ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたイオンクロマトグラフ法による方法に比較し1/10程度に短縮することができる。

さらに、超微量ヨウ素(I)の検出原理は、鉄とヨウバン液とNaOHの存在下でヨウ素

(I)によるチオシアン酸鉄の退色により定量する。この検出方法による分析能力としては、試料量1mlで検出下限0.1ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていた四塩化炭素吸光光度法による方法では不可能だった超微量ヨウ素を約5分で分析することができる。

超微量ボロン(B)の検出原理は、pH-5.5でH-レゾルシン-EDTAの発色を吸光光度法で測定するレゾルシン-EDTA吸光光度法である。この検出方法による分析能力としては、試料量0.1mlで検出下限5ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたメチレンブルー法による方法の1/50程度に短縮することができる。

超微量リチウム(Li)の検出原理は、クラウンジニトロフェニルアゾフェノール吸光光度法である。この検出方法による分析能力としては、試料量0.2で検出下限20ppbが可

能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていた吸光光度法による方法に比べ数分の1に短縮することができる。

超微量ルテニウム(Ru)の検出原理は、トロペオリンが過ヨウ素酸によって酸化され、退色する反応においてルテニウム(Ru)が触媒として作用することを利用した方法である。この検出方法による分析能力としては、試料量0.3ml 検出下限0.01ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたIPC発光分光法による方法では不可能だった超微量Ruを約3分間で分析することができる。

これらの超微量分析において、従来の方法に比べ大幅な分析所要時間の短縮が可能となった理由は、試料中の成分濃縮、前処理に要する時間が不要であるためであり、同様の原理により、他の成分の超微量分析も可能である。

これらの超微量分析を自動的に行う場合には、分析装置を厳密に制御する必要があり、

また、接触触媒反応は特に温度の影響を受け易く、外温のわずかな温度変化でもその反応性、ベースラインに影響があるため、その検出反応部は、外温遮断あるいは精密に恒温化する必要がある。

以上説明した自動微量成分測定装置は、測定対象試料をオンライン又は様々な対象水試料をバッチでクラッド・イオン分別処理装置2に導入し、ここで、超音波、マイクロ波等の分解効果、濾過機能により元素成分の形態別分別処理が少量の試料で連続的に、かつ自動で行われる。さらに、高濃度試料の場合には、その濃度が自動的に検出されて必要な希釈倍率が自動的に設定され、広範囲濃度希釈処理装置3により測定可能な濃度に希釈される。この様に、所定の前処理が自動的に行われた試料は、超高感度の分析装置であるFIA分析装置にオンラインで送達されて分析される。この間の所要時間は約10分程度である。この装置、同様の分析装置は、分析装置の、分析装置に接続するデータ



としてフィードバックされ、あるいは異状時判断・対応等のデータとしても有効に利用されることは明らかである。

#### 〔発明の効果〕

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、僅く少量の試料で微量から超微量の成分の形態別の分析が自動的にかつ迅速に行うことが可能となる。さらに、このことにより、

(1) 分析に必要な試料の量、分析所要時間が少なく、特に原子力発電所内における放射線被曝の低減、及び放射線管理区域内への入場時間の短縮が可能となり、原子力発電所内における水質分析・水質管理に極めて有用な測定方法及び装置を提供することが可能となる。

(2) 自動的かつ迅速な分析が可能なることから、原子力発電所や火力発電所等において自己診断・自己判断機能を付加することが可能となり、これによって異状時、事故時の事前の迅速な対応が可能となり、安全面でも効果がある。

(3) 従来、その測定に困難を極めていた元素

の高感度での測定が可能となるため、化学的管理の観点からの、付随する品質管理、プラント管理、配管腐蝕管理等の面においての効果もおおいに期待できる。

(4) さらに、超微量元素の様な学術研究や挙動試験の挙動確認分析手段としても有効である。

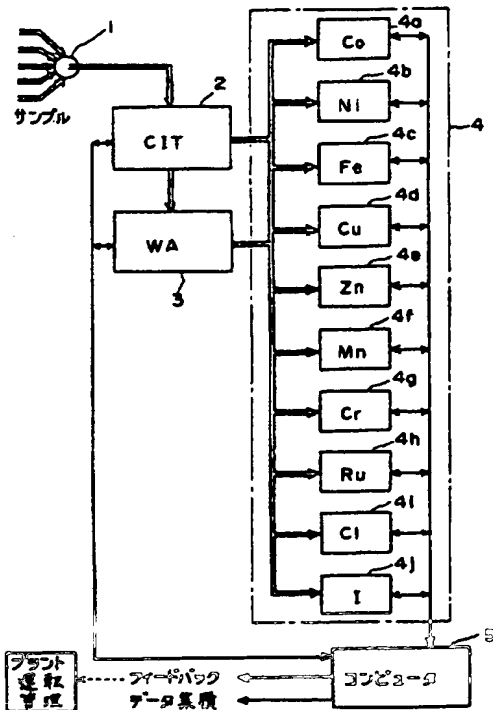
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に成る自動微量成分測定方法を行うための自動微量成分測定装置の全体系統図、第2図は上記自動微量成分測定装置のクラッド・イオン分別処理装置を示す系統図、第3図は上記自動微量成分測定装置の広範囲濃度希釈処理装置の系統図、第4図は上記自動微量成分測定装置のFIA分析装置の系統図、そして第5図は上記FIA分析装置の検出部の構造を示す構造図である。

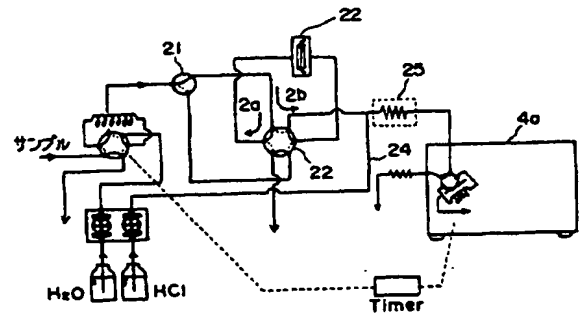
2…クラッド・イオン分別処理装置 3…広範囲濃度希釈処理装置 4a～j…各種分析装置

特許出版人 株式会社 化 研  
代 理 人 弁 理 士 北 條 和 由

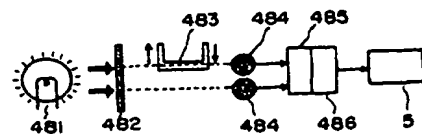
第1図



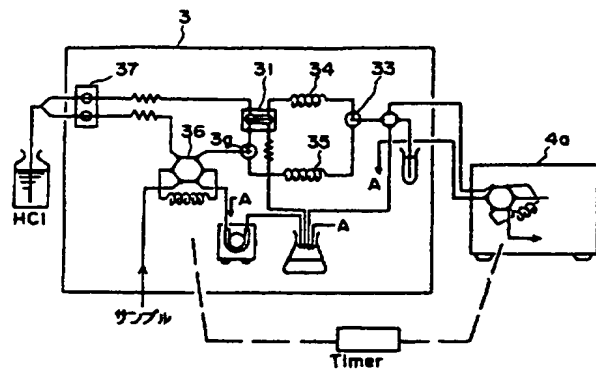
第2図



第5図



第 3 図



第 4 図

